INK JET RECORDING MATERIAL

Patent number: JP2003094800
Publication date: 2003-04-03
Inventor: NAKATANI HANAE; MIYAJI NOBUMASA
Applicant: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
Classification:
- international: B41M5/00; B41J2/01
- european:
Application number: JP20010296294 20010927
Priority number(s):

Abstract of **JP2003094800**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording material having good blank glossiness, ink absorba guillotine cut end damage resistance and scratch resistance.

SOLUTION: In the ink jet recording material wherein at least one ink receiving layer containing inorganic fine pa and a hydrophilic binder and a protective layer containing colloidal silica are provided on a support, colloidal silic with a mean primary particle size of 30-60 nm and colloidal silica (B) with a mean primary particle size of 60-10(are mixed to be used as colloidal silica of the protective layer.

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2003－94800
（P2003－94800A）
(43)公開日　平成15年４月３日(2003.4.3)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	ＦＩ		テーマコード（参考）
Ｂ４１Ｍ　5/00		Ｂ４１Ｍ　5/00	Ｂ	２Ｃ０５６
Ｂ４１Ｊ　2/01		Ｂ４１Ｊ　3/04	１０１Ｙ	２Ｈ０８６

審査請求　未請求　請求項の数５　ＯＬ　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2001－296294(P2001－296294)

(22)出願日　平成13年９月27日(2001.9.27)

(71)出願人　000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号

(72)発明者　中谷　華枝
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

(72)発明者　宮地　宜昌
東京都千代田区丸の内３丁目４番２号三菱製紙株式会社内

Ｆターム(参考)　2C056 FC06
2H086 BA12 BA15 BA19 BA21 BA33
BA35 BA46

(54)【発明の名称】　インクジェット用記録材料

(57)【要約】
【課題】白紙光沢性が良好で、インク吸収性、ギロチン断裁端傷性、および耐傷性の良好なインクジェット用記録材料を提供する。
【解決手段】支持体に無機微粒子と親水性バインダーを含有する少なくとも１層のインク受容層、およびコロイダルシリカを含有する保護層を設けたインクジェット用記録材料において、該保護層のコロイダルシリカとして、平均一次粒径が３０ｎｍ以上、６０ｎｍ未満のコロイダルシリカ（Ａ）、および平均一次粒径が６０～１００ｎｍのコロイダルシリカ（Ｂ）を混合使用することを特徴とするインクジェット用記録材料。

1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　支持体に無機微粒子と親水性バインダーを含有する少なくとも１層のインク受容層、およびコロイダルシリカを含有する保護層を設けたインクジェット用記録材料において、該保護層が有機バインダーを含有し、平均一次粒径が３０ｎｍ以上、６０ｎｍ未満のコロイダルシリカ（Ａ）、および平均一次粒径が６０～１００ｎｍのコロイダルシリカ（Ｂ）を混合使用することを特徴とするインクジェット用記録材料。

【請求項２】　前記保護層のコロイダルシリカＡおよびＢの固形分質量比率が、Ａ：Ｂ＝９５：５～５０：５０であることを特徴とする請求項１に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項３】　前記保護層の固形分塗布量が０．３～５ｇ／㎡である請求項１または２に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項４】　前記インク受容層の無機微粒子が平均一次粒径が５～５０ｎｍの気相法シリカ、アルミナ、およびアルミナ水和物の少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～３の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【請求項５】　支持体が基紙の少なくとも片面が樹脂で被覆された樹脂被覆紙である請求項１～４の何れか１項に記載のインクジェット用記録材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、支持体にインク受容層を有するインクジェット用記録材料に関し、更に詳しくは、高光沢でインク吸収性が良好であり、耐傷性に優れたインクジェット用記録材料に関するものである。特にギロチン等で断裁するときや積載して輸送するときにインク受容層に傷や光沢ムラが発生しにくいインクジェット用記録材料である。

【０００２】

【従来の技術】インクジェット記録方式に使用される記録材料として、通常の紙やインクジェット記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク受容層を設けてなる記録材料が知られている。

【０００３】例えば、特開昭５５－５１５８３号、同５６－１５７号、同５７－１０７８７９号、同５７－１０７８８０号、同５９－２３０７８７号、同６２－１６０２７７号、同６２－１８４８７９号、同６２－１８３８２号、及び同６４－１１８７７号公報等に開示のごとく、シリカ等の含珪素顔料を水系バインダーと共に紙支持体に塗布して得られる記録材料が提案されている。

【０００４】また、特公平３－５６５５２号、特開平２－１８８２８７号、同平１０－８１０６４号、同平１０－１１９４２３号、同平１０－１７５３６５号、同１０－２０３００６号、同１０－２１７６０１号、同平１１－２０３００号、同平１１－２０３０６号、同平１１－３４４８１号公報等公報には、気相法による合成シリカ微粒子（以降、気相法シリカと称す）を用いた記録材料が開示されている。気相法シリカは、一次粒子の平均粒径が１００ｎｍ以下の超微粒子であり、高い光沢と高いインク吸収性が得られるという特徴がある。しかし、超微粒子であるが故に、インク受容層表面に傷が発生しやすい問題がある。

2

【０００５】一方、インクジェット用記録材料の支持体としては、従来、紙が一般的に用いられており、紙自体にインク吸収層としての役割を持たせていた。近年、フォトライクの記録シートが要望される中、紙支持体を用いた記録シートは、光沢、質感、耐水性、印字後のコックリング（皺あるいは波打ち）等の問題があり、耐水性加工された紙支持体、例えば、紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートした樹脂ラミネート紙（ポリオレフィン樹脂被覆紙）、プラスチックフィルム等が用いられるようになってきた。しかしながら、これらの耐水性支持体は、紙支持体と違ってインク受容層を設けた表面の平滑性が高く、裏面と重ねた場合に擦れによるインク受容面に傷が発生しやすく、プリンター時に重送が発生しやすかった。特に支持体自身がインク吸収性が無いためにインク受容層が厚くなっており、光沢も高いので傷の発生しやすく、目立ちやすい問題があった。

【０００６】また、より高いインク吸収性を得るためには、無機微粒子に対するバインダー量の含有比率を小さくすることが必要であるが、この比率を小さくすることによって、益々傷が発生しやすくなった。特に、記録材料をギロチン等で断裁する場合や積載して輸送する場合に、光沢の高いインク受容層面に傷や、光沢ムラが発生しやすかった。

【０００７】特開平９－１８３２６７号、特開平１０－１６６７１５号、特開２０００－３７９４４号、同２０００－１０８５０５号、同２０００－２８０６０９号公報等にはインク受容層上層にコロイダルシリカ層を設けて光沢性とインク吸収性を改良する提案がなされている。しかしながら、記載されているような上層を設けることによりインク吸収性が低下する問題が有った。特開平１０－７１７６２号公報には、最上層の光沢層に球状と非球状のシリカを含有させることで光沢性と搬送性を改良する提案がなされているが、非球状シリカの添加による光沢性の低下は避けられなかった。また、特開２０００－３３７６９号公報には印字濃度とインク吸収性向上目的で表面処理層に一次粒子径が５～３０ｎｍと３５～７０ｎｍのコロイダルシリカゲルを特定比混合使用する提案がなされているが、微粒のコリダルシリカ使用によるインク吸収性の低下は避けられない問題であった。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的

は、支持体の片面にインク受容層を有するインクジェット用記録材料であり、高光沢でインク吸収性、および耐傷性が良好なインクジェット用記録材料を提供することにある。特に重ねて輸送する時やギロチン等での断裁時にも傷や光沢ムラが発生しないインクジェット用記録材料を提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために種々検討した結果、保護層に特定のコロイダルシリカを混合使用することで解決されることを見出した。即ち、本発明の上記目的は、支持体に無機微粒子と親水性バインダーを含有する少なくとも１層のインク受容層、およびコロイダルシリカを含有する保護層を設けたインクジェット用記録材料において、該保護層が有機バインダーを含有し、平均一次粒径が３０ｎｍ以上、６０ｎｍ未満のコロイダルシリカ（Ａ）、および平均一次粒径が６０～１００ｎｍのコロイダルシリカ（Ｂ）を混合使用することを特徴とするインクジェット用記録材料により達成された。

【００１０】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で使用される支持体としては、紙、合成紙、不織布、織布、フィルム等が使用され、好ましくは、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ジアサテート樹脂、トリアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリイミド樹脂、セロハン、セルロイド等のプラスチック樹脂フィルム、及び紙と樹脂フィルムを貼り合わせたもの、紙の少なくとも片面にポリオレフィン樹脂等の疎水性樹脂をラミネートした樹脂被覆紙が挙げられる。支持体の厚みは５０～３００μｍ、好ましくは８０～２６０μｍのものが用いられる。

【００１１】本発明に好ましく用いられるポリオレフィン樹脂被覆紙支持体（以降、樹脂被覆紙と称す）について詳細に説明する。本発明に用いられる樹脂被覆紙は、その含水率は特に限定しないが、カール性より好ましくは５．０～９．０％の範囲であり、より好ましくは６．０～９．０％の範囲である。樹脂被覆紙の含水率は、任意の水分測定法を用いて測定することができる。例えば、赤外線水分計、絶乾重量法、誘電率法、カールフィッシャー法等を用いることができる。

【００１２】樹脂被覆紙を構成する基紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。基紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を１種もしくは２種以上混合して用いられる。この基紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【００１３】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面塗布されていてもよい。

【００１４】また、基紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その坪量は３０～２５０ｇ／ｍ²が好ましい。

【００１５】基紙を被覆するポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン－プロピレン共重合体などのオレフィンの２つ以上からなる共重合体及びこれらの混合物であり、各種の密度、溶融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【００１６】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス１０１０、イルガノックス１０７６などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシリアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせて加えるのが好ましい。

【００１７】樹脂被覆紙の主な製造方法としては、走行する基紙上にポリオレフィン樹脂を加熱溶融した状態で流延する、いわゆる押出コーティング法により製造され、その少なくとも片面が樹脂により被覆される。また、樹脂を基紙に被覆する前に、基紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。インク吸収性からは基紙のインク受容層を設ける面（基紙の表面）に樹脂を被覆しないほうが好ましく、反対面（基紙の裏面）にはカール防止の点からは樹脂層を設けたほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、裏面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、樹脂被覆層の厚みとしては特に制限はないが、一般に片面５～５０μｍの厚みに片面または表裏両面に樹脂コーティングされる。片面だけを樹脂被覆する場合には、得られるインクジェット記録材料のカール性からは樹脂被覆層の厚みは５～２５μｍ程度が好ましい。

【００１８】本発明の樹脂被覆紙の表のインク受容層が塗設される面（以後樹脂被覆紙の表面と称す）は、基紙面のままでもよいが、光沢、平滑性からはポリオレフィン樹脂を押出機で加熱溶融し、基紙とクーリングロールとの間にフィルム状に押出し、圧着、冷却して製造される。この際、クーリングロールはポリオレフィン樹脂コーティング層の表面形状の形成に使用され、樹脂層の表

5

面はクーリングロール表面の形状により鏡面、微粗面、またはパターン化された絹目状やマット状等に型付け加工することができるが、ひび割れ、耐傷性や搬送性からはＪＩＳ－Ｂ－０６０１で規定されるカットオフ値が０．８mmでの中心線平均粗さ（Ｒａ）は０．８～５μmが好ましい。

【００１９】本発明の樹脂被覆紙の裏のインク受容層の塗設される面（以後樹脂被覆紙の裏面と称する）は、表面を樹脂被覆する場合には基紙面のままでも良いが、カール性や印字画像の向上からは主としてポリオレフィン樹脂を押出機で加熱溶融し、基紙とクーリングロールとの間にフィルム状に押出し、圧着、冷却して製造される。この際プリンターでの搬送性、印字画像からはクーリングロールはＪＩＳ－Ｂ－０６０１に規定されるＲａが０．８～５μmになるようにクーリングロール表面の形状により微粗面、またはパターン化された、例えば絹目状やマット状等に型付け加工することが好ましい。

【００２０】基紙の裏面や表面に樹脂被覆層を設ける方法は、加熱溶融樹脂を押し出して塗設する以外に電子線硬化樹脂を塗設後、電子線を照射する方法や、ポリオレフィン樹脂エマルジョンの塗液を塗設後乾燥し、表面平滑化処理を施す方法等が有る。いずれも凹凸を有する熱ロール等での型付けを行うことで本発明に適応可能な樹脂被覆紙が得られる。

【００２１】本発明に用いられる樹脂被覆紙の表面には下引き層を設けても良い。この下引き層は、インク受容層が塗設される前に、予め耐水性支持体の表面に塗布乾燥されたものである。この下引き層は、皮膜形成可能な水溶性ポリマーやポリマーラテックス等を主体に含有する。好ましくは、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、水溶性セルロース等の水溶性ポリマーであり、特に好ましくはゼラチンである。これらの水溶性ポリマーの付着量は、１０～５００mg／m²が好ましく、２０～３００mg／m²がより好ましい。更に、下引き層には、他に界面活性剤や硬膜剤を含有するのが好ましい。また、樹脂被覆紙に下引き層を塗布する前には、コロナ放電することが好ましい。

【００２２】本発明のインク受容層に用いられる無機微粒子としては、合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン等が使用される。好ましくは、平均一次粒径が１００nm以下の無機微粒子であり、より好ましくは、平均一次粒径が５～５０nmの気相法シリカ、アルミナ、及びアルミナ水和物の少なくとも１種が使用される。

【００２３】本発明において、インク受容層に用いられる無機微粒子の量は、１０～４５g／m²が好ましく、１３～４０g／m²の範囲がより好ましい。含有量が上記範囲より多くなるとひび割れが生じやすくなり、また少なくなるとインク吸収性が低くなる。

【００２４】本発明に用いられる合成シリカには、湿式

6

法によるものと気相法によるものがある。通常シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。湿式法シリカとしては、①ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル、または②このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、③シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数μmから１０μm位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には④シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【００２５】本発明に好ましく用いられる気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは、日本アエロジル（株）からアエロジル、トクヤマ（株）からＱＳタイプとして市販されており入手することができる。

【００２６】本発明の気相法シリカの一次粒子の平均粒径は、５～５０nmが好ましく、より高い光沢を得るためには、５～２０nmでかつＢＥＴ法による比表面積が９０～４００m²／gのものを用いるのが好ましい。本発明で云うＢＥＴ法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から１gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってＢＥＴ式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。ＢＥＴ式に基づいて吸着量を求め、吸着分子１個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られる。

【００２７】気相法シリカを用いるとインク吸収性が良好で光沢性が高い記録材料が得られる反面、シリカ表面のシラノール基が少ない為か二次粒子の凝集性が弱く、傷がつきやすい欠点を有している。この欠点により表裏面こすれによる傷の発生等が問題となるが本発明により改良される。

【００２８】本発明のアルミナとしては酸化アルミニウムのγ型結晶であるγ－アルミナが好ましく、中でもδグループ結晶が好ましい。γ－アルミナは一次粒子を１０nm程度まで小さくすることが可能であるが、通常は、数千から数万nmの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉砕機等で３００nm以下程度まで粉砕したものが好ましく、より好ましくは５０nm以下のものが使用出来る。

【００２９】本発明で好ましく使用されるアルミナ水和

物は、$Al_2O_3 \cdot nH_2O$（ｎ＝１～３）の構成式で表される。ｎが１の場合がベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、ｎが１より大きく３未満の場合が擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。

【００３０】本発明に用いられるアルミナ水和物の一次粒子の平均粒径は、５～５０ｎｍが好ましく、より高い光沢を得るためには、５～２０ｎｍでかつ平均アスペクト比（平均厚さに対する平均粒径の比）が２以上の平板状の粒子を用いるのが好ましい。

【００３１】本発明のインク受容層は目的別に２層以上としてもよく、最上層は光沢性の向上を目的とし、下層にはインク吸収性の向上を目的とする。特に耐水性支持体から最も離れた最上層が平均一次粒径５～５０ｎｍのアルミナまたはアルミナ水和物を含有し、他の層が平均一次粒径５～５０ｎｍの気相法シリカを含有することで、光沢性とインク吸収性に優れたインクジェット記録材料が得られる。最上層のインク受容層に用いられるアルミナまたはアルミナ水和物の量は、１～１５ｇ／m^2が好ましく、１～１０ｇ／m^2の範囲がより好ましい。含有量が上記範囲より多くなるとひび割れが発生しやすくなり、また少なくなると光沢性が低くなる傾向である。

【００３２】本発明では、支持体の裏面にインク受容性や、鉛筆筆記性、搬送性等を賦与するために無機粒子や有機粒子、バインダーを含有する裏塗り層を設けても良い。無機粒子としては、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン、クレー、カオリン、タルク等が挙げられる。有機粒子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリ塩化ビニル等やこれらの共重合体、尿素樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

【００３３】インクジェット用記録材料の表の保護層と裏間の静摩擦係数は０．７以下がプリンターでの搬送性からは好ましい。静摩擦係数は、ＡＳＴＭ　Ｄ－１９８４－６３準拠の摩擦係数測定装置（テスター産業社製、ＡＢ－４０１）により２３℃、５５％ＲＨの条件で測定される。

【００３４】本発明のインクジェット用記録材料はインク受容層上に平均一次粒径が３０ｎｍ以上、６０ｎｍ未満のコロイダルシリカＡ、および６０～１００ｎｍのコロイダルシリカＢを混合した保護層を設けたものである。本発明ではインク受容層はインクの染料等の色剤を保持する機能を有するのに対し、保護層は主として耐傷性を向上する機能を有するものである。特に、耐水性支持体上に上記の微細な無機微粒子含有のインク受容層を設けた場合でも、上に本発明の保護層を設けたインクジェット用記録材料は、重ねて輸送する場合や積載してギロチンで断裁する場合のように裏面と表の保護層面とが擦れる場合や加圧された場合でも保護層面に傷や光沢ムラが発生しにくくなる。特にハガキ用途で裏面の宛名面に枠線等を印刷する場合にも表面に傷が発生しにくくなる。インク受容層に平均一次粒径が１００ｎｍ以下の無機微粒子を用い、保護層に平均一次粒径が３０ｎｍ未満のコロイダルシリカを使用するとインク吸収性が極端に低下するが、インク受容層の空隙に保護層のコロイダルシリカ粒子が陥没するためと推測される。本発明の３０ｎｍ以上の２種の平均一次粒径のコロイダルシリカを保護層に使用することでインク受容層の空隙への陥没が起きにくくなり、一次粒径６０～１００ｎｍのコロイダルシリカが表面に突出しているので耐傷性が改良されると推測される。

【００３５】本発明の保護層で使用のコロイダルシリカは、ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾルを加熱熟成して得られる二酸化珪素をコロイド状に水中に分散させたものであり、平均一次粒径が３０ｎｍ以上、６０ｎｍ未満のコロイダルシリカＡ、および６０～１００ｎｍのコロイダルシリカＢを混合使用する。コロイダルシリカＡとしては、日産化学工業社からＳＴ－２０Ｌ、ＳＴ－ＯＬ、ＳＴ－ＸＬ等が、コロイダルシリカＢとしては、ＳＴ－ＹＬ、ＳＴ－ＺＬ、ＳＴ－ＯＺＬ等が、市販されている。コロイダルシリカＡおよびＢの固形分質量比率は一般的にはＡ：Ｂ＝９８：２～５：９５であるが、好ましくはＡ：Ｂ＝９５：５～５０：５０である。コロイダルシリカＡの比率が多いほうがインク吸収性は低下傾向であるが光沢性は良化するので比率と塗布量を調節することで光沢性とインク吸収性が良好となる。

【００３６】本発明の保護層のコロイダルシリカに対する有機バインダーの固形分質量比は０．００５～３が一般的であり、好ましくは０．０１～２である。小さいと耐傷性の改良効果が少なく、大きいとインク吸収性が低下する。本発明の保護層の固形分塗布量は０．１～７ｇ／m^2が一般的であり、好ましくは、０．３～５ｇ／m^2の範囲である。少ないと耐傷性改良効果が少なく、多いとインク吸収性が低下する。

【００３７】保護層の有機バインダーとしては、各種の親水性バインダーやバインダーラテックス等が使用出来る。好ましくはインク受容層で使用されるような、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の親水性バインダーである。ポリマーラテックスとしては、例えば、アクリル系ラテックスとしては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシアルキル基等のアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル類、アクリルニトリル、アクリルアミド、アクリル酸及びメタクリル酸等の単独重合体または共重合体、あるいは上記モノマーと、スチレンスルホ

ン酸やビニルスルホン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、ビニルメチルエーテル、酢酸ビニル、スチレン、ジビニルベンゼン等との共重合体が挙げられる。オレフィン系ラテックスとしては、ビニルモノマーとジオレフィン類のコポリマーからなるポリマーが好ましく、ビニルモノマーとしてはスチレン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル等が好ましく用いられ、ジオレフィン類としてはブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。

【００３８】本発明の保護層には、インク受容層で使用可能な各種硬膜剤を使用することで塗布、乾燥時に発生する表面欠陥の防止や耐傷性を向上することが可能となるので好ましい。特にほう酸またはほう酸塩が好ましい。硬膜剤の添加量は保護層を構成する有機バインダーに対して、０．１～４０質量％が好ましく、より好ましくは０．５～３０質量％である。本発明の保護層には紫外線吸収剤、ヒンダードアミン類、ヒンダードフェノール類等の公知の耐光性改良剤を添加することにより耐光性が改良されるが、インク吸収性からは保護層の全固形分の１０質量％程度以下が好ましい。その他、塗布性向上のための界面活性剤、粘度調整剤、消泡剤、着色剤等も添加可能である。

【００３９】本発明のインク受容層には、皮膜としての特性を維持するためと、透明性が高くインクのより高い浸透性が得られる親水性バインダーが用いられる。親水性バインダーの使用に当たっては、親水性バインダーがインクの初期の浸透時に膨潤して空隙を塞いでしまわないことが重要であり、この観点から比較的室温付近で膨潤性の低い親水性バインダーが好ましく用いられる。ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、澱粉、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸エステル系等やそれらの誘導体が使用されるが、特に好ましい親水性バインダーは完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはカチオン変性ポリビニルアルコールである。

【００４０】ポリビニルアルコールの中でも特に好ましいのは、ケン化度が８０％以上の部分または完全ケン化したものである。平均重合度５００～５０００のポリビニルアルコールが好ましい。

【００４１】また、カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭６１－１０４８３号に記載されているような、第１～３級アミノ基や第４級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【００４２】本発明のインク受容層には親水性バインダーを無機微粒子に対して５～３５質量％、好ましくは１０～３０質量％含有させる。少なすぎるとインク受容層の強度が低下し、多すぎるとインク吸収性が低下する。

【００４３】本発明において好ましくは、インク受容層に水溶性の金属化合物を含有することによって、ひび割れを防止することができる。従って、インク吸収性を向上させるために親水性バインダー量の更なる低減及び無機微粒子付着量の更なる増量が可能となる。

【００４４】水溶性の金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩として、カルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛、ジルコニウム、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム八水和物、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。

【００４５】本発明において好ましくは、インク受容層に耐水性を向上させるためにカチオンポリマーを含有させるのが好ましい。カチオンポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、特開昭５９－２０６９６号、同５９－３３１７６号、同５９－３３１７７号、同５９－１５５０８８号、同６０－１１３８９号、同６０－４９９９０号、同６０－８３８８２号、同６０－１０９８９４号、同６２－１９８４９３号、同６３－４９４７８号、同６３－１１５７８０号、同６３－２８０６８１号、特開平１－４０３７１号、同６－２３４２６８号、同７－１２５４１１号、同１０－１９３７７６号公報等に記載された１～３級アミノ基、４級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。これらのカチオンポリマーの分子量は、５，０００以上が好ましく、更に５，０００～１０万程度が好ましい。

【００４６】これらのカチオンポリマーの使用量は、インク受容層の無機微粒子に対して、０．５～１０重量

11

%、好ましくは１～７重量%である。

【００４７】本発明において好ましくは、インク受容層に皮膜の脆弱性を改良するために各種油滴を含有することができる。そのような油滴としては室温における水に対する溶解性が０．０１重量%以下の疎水性高沸点有機溶媒（例えば、流動パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリコンオイル等）や重合体粒子（例えば、スチレン、ブチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等の重合性モノマーを一種以上重合させた粒子）を含有させることができる。そのような油滴は好ましくは親水性バインダーに対して１０～５０重量%の範囲で用いることができる。

【００４８】本発明において、インク受容層には、親水性バインダーとともに硬膜剤を含有するのが好ましい。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（２－クロロエチル尿素）－２－ヒドロキシ－４，６－ジクロロ－１，３，５トリアジン、米国特許第３，２８８，７７５号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第３，６３５，７１８号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第２，７３２，３１６号記載の如きＮ－メチロール化合物、米国特許第３，１０３，４３７号記載の如きイソシアナート類、米国特許第３，０１７，２８０号、同２，９８３，６１１号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第３，１００，７０４号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第３，０９１，５３７号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウム、ほう酸及びほう酸塩の如き無機硬膜剤等があり、これらを１種または２種以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にほう酸あるいはほう酸塩、ほう砂が好ましい。硬膜剤の添加量はインク受容層を構成する親水性バインダーに対して、０．１～４０重量%が好ましく、より好ましくは０．５～３０重量%である。

【００４９】本発明において、インク受容層には、更に、界面活性剤、硬膜剤の他に着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、ｐＨ調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

12

＊【００５０】本発明において、インク受容層、および保護層の塗布方法は、特に限定されないが、インク受容層と保護層を同時塗布する場合は、スライドビードコーター、カーテンコーター、エクストルージョンコーター等の塗布装置が使用出来、連続塗布の場合は、上記の塗布装置の組み合わせや、エアーナイフコーター、ロッドコーター、ブレードコーター等と上記の塗布装置により連続で塗布することができる。本発明で同時塗布とは各層をほぼ同時に塗布することであり、連続塗布とは下層塗布後乾燥工程無しで短時間後（通常十秒程度以内）に連続で上層を塗布することである。保護層の均一性からはインク受容層と保護層を同時塗布するほうが好ましい。

【００５１】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。

【００５２】実施例１

＜ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製＞広葉樹晒クラフトパルプ（ＬＢＫＰ）と広葉樹晒サルファイトパルプ（ＬＢＳＰ）の１：１混合物をカナディアン　スタンダード　フリーネスで３００ｍｌになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ０．５質量%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ１．０質量%、カチオン化澱粉を対パルプ２．０質量%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ０．５質量%添加し、水で希釈して１%スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量１７０ｇ／㎡になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の基紙とした。抄造した基紙に、密度０．９１８ｇ／ｃｍ³の低密度ポリエチレン１００質量%の樹脂に対して、１０質量%のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を３２０℃で溶融し、２００ｍ／分で厚さ３５μｍになるように押出被覆し、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。もう一方の面には密度０．９６２ｇ／ｃｍ³の高密度ポリエチレン樹脂７０質量部と密度０．９１８の低密度ポリエチレン樹脂３０質量部のブレンド樹脂組成物を同様に３２０℃で溶融し、厚さ３０μｍになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆した。

【００５３】上記ポリオレフィン樹脂被覆紙の表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成の下引き層をゼラチンが５０ｍｇ／㎡となるように塗布乾燥して支持体を作成した。尚、部とは、質量部を表す。

＊【００５４】

＜下引き層＞

石灰処理ゼラチン	１００部
スルフォコハク酸－２－エチルヘキシルエステル塩	２部
クロム明ばん	１０部

【００５５】得られた支持体の下引き層を設けた面に下記組成のインク受容層塗布液、および保護層塗布液をインク受容層の気相法シリカの塗布量は固形分で２５ｇ／㎡、保護層の塗布量は固形分で３ｇ／㎡となるようにス

ライドビードコーターで同時に塗布、１５℃で３０秒間、４０℃で２分間乾燥した。

＜インク受容層塗布液＞

気相法シリカ	１００部
（平均一次粒径7nm、BET法による比表面積300m²/g）	
ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー	４部
（第一工業製薬（株）製、シャロールDC902P、分子量9000）	
ほう酸	３部
ポリビニルアルコール	２２部
（ケン化度８８%、平均重合度３５００）	
界面活性剤	０．３部

【００５７】

＜保護層塗布液＞

コロイダルシリカ	６０部
（日産化学社製、スノーテックスＯＬ－４０、平均一次粒径４５ｎｍ）	
コロイダルシリカ	４０部
（日産化学社製、スノーテックスＯＺＬ、平均一次粒径８０ｎｍ）	
ポリビニルアルコール	５部
（ケン化度８８%、平均重合度３５００）	
ほう酸	２部
界面活性剤	０．３部

【００５８】上記のようにして作製された記録材料を２３℃、５５%ＲＨの環境で一昼夜放置後、白紙部光沢性、インク吸収性、インク受容層の耐傷性、ギロチン断裁傷性を下記の方法で評価した。その結果を表１に示す。

【００５９】＜白紙部光沢性＞記録材料のインク受容層の印字前の白紙部光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

○：カラー写真並の高い光沢感が有る。

△：アート、コート紙並の光沢感が有る。

×：上質紙並の沈んだ光沢感が有る。

【００６０】＜インク吸収性＞インクジェット用記録材料の保護層面に２３℃、５５%ＲＨの条件でセイコーエプソン社製インクジェットプリンターＭＪ－５１００Ｃで黒ベタ印字を行ってインク吸収性を評価した。

○；５秒未満で印字部の光沢が無くなった。

△；５秒以上１０秒未満で光沢が無くなった。実使用可能。

×；光沢が無くなるまでに１５秒以上かかった。実用不可。

【００６１】＜インク受容層の耐傷性＞印字していないインクジェット用記録材料を表面を上に２枚重ね、その上に１００ｇの分銅を置いた状態で下の記録材料を抜き出した後、インク受容層面の傷を目視で観察した。

＜インク受容層塗布液＞

アルミナ	１００部
（γ－アルミナ、平均一次粒径15nm）	
硝酸	１部
ほう酸	０．５部

○；表のインク受容層面に傷付きが認められなかった。

△；表のインク受容層面にやや傷付きが認められた。

×；表のインク受容層面の傷付きが著しい。

【００６２】＜ギロチン断裁端傷の評価＞刃先角が２５°のギロチン刃を使用して各インクジェット用記録材料５００枚を積載した枚葉束をＡ４サイズ４束に断裁し、上層１０枚の記録材料のインク受容層表面の断裁端傷、光沢むらの評価を以下の基準で行い、最も悪い評価を結果とした。

○；断裁傷が全く発生しなかった。

△；微小な断裁傷が発生した。

×；はっきりした断裁傷が発生した。

【００６３】実施例２～７

実施例１で保護層のコロイダルシリカとポリビニルアルコールの質量比、塗布量を表１のように代えた以外は実施例１と同様にして実施例２～７のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様にして評価した結果を表２に示す。

【００６４】実施例８

実施例１でインク受容層を下記組成とし、アルミナを固形で３３ｇ／m²になるように塗布した以外は実施例１と同様にして実施例８のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様に評価した結果を表２に示す。

【００６５】

15 16

ポリビニルアルコール　１５部
（ケン化度８８％、平均重合度３５００）
Ｎ－メチルチオウレア　４部
両性界面活性剤　０．３部
（ベタイン系；日本サーファクタント社製、スワノールＡＭ）

【００６６】実施例９
実施例１でインク受容層を下記組成の２層とし、下層の気相法シリカを固形で１７ｇ／㎡、上層のアルミナ水和物を固形で８ｇ／㎡、保護層を固形分で３ｇ／㎡となる＊ように３層を同時塗布した以外は実施例１と同様にして実施例９のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様に評価した結果を表２に示す。

【００６７】
＜インク受容層下層塗布液＞
気相法シリカ　１００部
（平均一次粒径15nm）
ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド　２部
ほう酸　３部
ポリビニルアルコール　１５部
（ケン化度８８％、平均重合度３５００）
両性界面活性剤　０．３部
（ベタイン系；日本サーファクタント社製、スワノールＡＭ）

【００６８】
＜インク受容層上層塗布液＞
アルミナ水和物　１００部
（平均一次粒径14nm、アスペクト比５の平板状粒子）
硝酸　１部
カチオン性ポリマー媒染剤　４部
（里田化工社製、ジェットフィックス３０）
ほう酸　０．５部
ポリビニルアルコール　１５部
（ケン化度８８％、平均重合度３５００）
両性界面活性剤　０．５部
（ベタイン系；日本サーファクタント社製、スワノールＡＭ）

【００６９】実施例１０
実施例９で２層のインク受容層をスライドビード塗布装置で同時塗布した後、５秒後にカーテンコーターで保護層を塗布し、１５℃で３０秒間、４０℃で２分間乾燥した以外は実施例９と同様にして実施例１０のインクジェット用記録材料を作成した。評価結果を表２に示す。

【００７０】実施例１１
実施例１でインク受容層を塗布、乾燥した後で保護層を塗布、乾燥した以外は実施例１と同様にして実施例１１のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様に評価した結果を表２に示す。

【００７１】実施例１２
実施例１で樹脂被覆紙支持体のインク受容層を設ける面のポリオレフィン樹脂層を設けなかった以外は実施例１と同様にして実施例１２のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様に評価した結果を表２に示す。

【００７２】比較例１
実施例１で保護層を設けなかった以外は実施例１と同様にして比較例１のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様に評価した結果を表２に示す。

【００７３】比較例２
実施例１で保護層のコロイダルシリカを抜いてポリビニルアルコール単独で固形分０．２ｇ／㎡塗布した以外は実施例１と同様にして比較例２のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様に評価した結果を表２に示す。

【００７４】比較例３
実施例１で保護層のコロイダルシリカＢを抜いてコロイダルシリカＡ１００部とした以外は実施例１と同様にして比較例３のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様に評価した結果を表２に示す。

【００７５】比較例４
実施例１で保護層のコロイダルシリカＡを抜いてコロイダルシリカＢ１００部とした以外は実施例１と同様にして比較例４のインクジェット用記録材料を得た。実施例１と同様に評価した結果を表２に示す。

【００７６】比較例５
実施例１２で保護層を設けなかった以外は同様にして比較例５のインクジェット用記録材料を得た。実施例１同様にして評価した結果を表２に示す。

【００７７】比較例６
実施例１で保護層として下記の配合に代え、塗布量を６ｇ／㎡にした以外は実施例１と同様にして比較例６のインクジェット用記録材料を得た。評価結果を表２に示す。

＜保護層塗布液＞

コロイダルシリカ（日産化学社製、スノーテックス４０、平均一次粒径１４ｎｍ）	６０部
コロイダルシリカ（日産化学社製、スノーテックスＯＬ－４０、平均一次粒径４５ｎｍ）	４０部
ポリビニルアルコール（ケン化度８８％、平均重合度３５００）	５部
界面活性剤	０．３部

【００７８】

【表１】

	保護層 コロイダルシリカA	コロイダルシリカB	その他	X	Y
実施例１	６０	４０		5/100	3
実施例２	８０	２０		5/100	3
実施例３	９６	4		5/100	3
実施例４	２０	８０		5/100	3
実施例５	６０	４０		5/100	0.5
実施例６	６０	４０		2/100	3
実施例７	６０	４０		2/100	6
実施例８	６０	４０		5/100	3
実施例９	６０	４０		5/100	3
実施例10	６０	４０		5/100	3
実施例11	６０	４０		5/100	3
実施例12	６０	４０		5/100	3
比較例１	－	－		－	0
比較例２	－	－		100/0	0.5
比較例３	１００	0		5/100	3
比較例４	0	１００		5/100	3
比較例５	－	－		－	0
比較例６	４０	0	６０	5/100	6

（注）表中のＸは保護層の親水性バインダー／コロイダルシリカの固形分質量比。
表中のＹは保護層の塗布量で単位はｇ／㎡。

【００７９】

40　【表２】

	白紙部光沢性	インク吸収性	耐傷性	キロチン断裁傷性
実施例１	○	○	○	○
実施例２	○	○	○	○
実施例３	○	△	△	△
実施例４	△	○	○	○
実施例５	△	○	△	△
実施例６	○	○	△	△
実施例７	○	△	○	○

実施例８	○	○	○	○
実施例９	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○
実施例11	△	△	○	○
実施例12	△	○	○	○
比較例１	△	○	×	×
比較例２	○	×	○	△
比較例３	○	×	△	△
比較例４	×	○	○	○
比較例５	×	○	×	×
比較例６	○	×	○	○

【００８０】上記結果から明らかなように、本発明の実施例１～１２のインクジェット用記録材料は優れた光沢度を有し、良好なインク吸収性、耐傷性、およびギロチン断裁端傷性を有する。比較例１は実施例１で保護層のない場合であり、耐傷性、およびギロチン断裁端傷性が大きく劣る。比較例２は実施例１で保護層のコロイダルシリカを抜き、ポリビニルアルコール単独の場合であり、インク吸収性が大きく劣った。比較例３は実施例１で粒径の小さいコロイダルシリカ１００部とした場合であるが、インク吸収性が大きく劣った。比較例４は実施例１で粒径の大きいコロイダルシリカ１００部とした場合であるが、白紙部光沢性が大きく劣った。比較例５は実施例１１で保護層のない場合であり、白紙部光沢性、耐傷性、およびギロチン断裁端傷性が大きく劣った。比較例６は実施例１で一次粒径１５ｎｍのコロイダルシリカ含有の保護層を６ｇ／m^2塗布した場合であり、白紙部光沢性、耐傷性は良好であるが、インク吸収性が悪化した。尚、インク吸収性は実施例１２が最も良好であった。白紙部光沢性は実施例７、１０が実施例１のレベルよりもやや低下したが良好であった。対傷性は実施例３、６が実施例１のレベルよりもやや低下した。ギロチン断裁傷性は実施例３，６が実施例１のレベルよりもやや低下した。

【００８１】

【発明の効果】本発明により、高い白紙部光沢性を有し、インク吸収性、ギロチン断裁端傷性、および耐傷性が良好なインクジェット用記録材料が得られた。